

**POLYMERIC COMPOUND, MATERIAL FOR ANTIREFLECTION FILM AND PATTERN FORMING METHOD**

**Patent number:** JP2001200019  
**Publication date:** 2001-07-24  
**Inventor:** HATAKEYAMA JUN  
**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO  
**Classification:**  
- **International:** C08F232/04; C08F234/02; C08F290/06; G03F7/11;  
H01L21/027; C08F232/04; C08F216/14; C08F232/04;  
C08F228/02; C08F234/02; C08F216/14; C08F234/02;  
C08F228/02  
- **European:**  
**Application number:** JP20000013164 20000121  
**Priority number(s):** JP20000013164 20000121

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2001200019**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a material for an antireflection film excellent in dimensional accuracy and aligning accuracy and capable of reproducibly forming a fine resist pattern. **SOLUTION:** The polymeric compound is obtained by polymerizing a cyclic perfluoro monomer and a perfluorocarbon monomer bearing a sulfonyl group in its side chain. The material for an antireflection film comprises this polymeric compound. A resist pattern is formed using this material.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-200019

(P2001-200019A)

(43)公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51)Int.Cl.  
C 08 F 232/04  
234/02  
290/06  
G 03 F 7/11  
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1

F I  
C 08 F 232/04  
234/02  
290/06  
G 03 F 7/11  
(C 08 F 232/04

テマコト<sup>®</sup>(参考)  
2 H 0 2 5  
4 J 0 2 7  
4 J 1 0 0  
5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-13164(P2000-13164)

(22)出願日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 岩山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子化合物、反射防止膜材料及びパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 環状のバーフルオロモノマーと側鎖にスルホニル基を持つバーフルオロカーボンモノマーとを重合してなる高分子化合物、及びその高分子化合物を含んでなる反射防止膜材料、並びにその材料によるレジストパターンの形成方法。

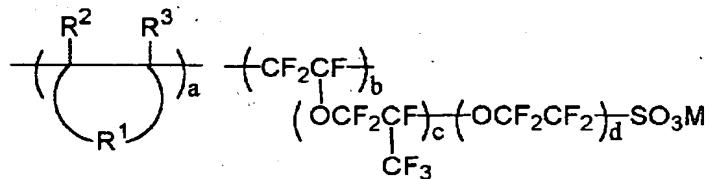
【効果】 本発明の光反射防止膜材料は、微細寸法精度及び合わせ精度が高く、再現性よくレジストパターンを形成し得る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】環状のバーフルオロモノマーと側鎖にスルホニル基を持つバーフルオロカーボンモノマーとを重合してなる高分子化合物。

\*



2

\* 【請求項2】下記一般式(1)で示されることを特徴とする高分子化合物。

【化1】

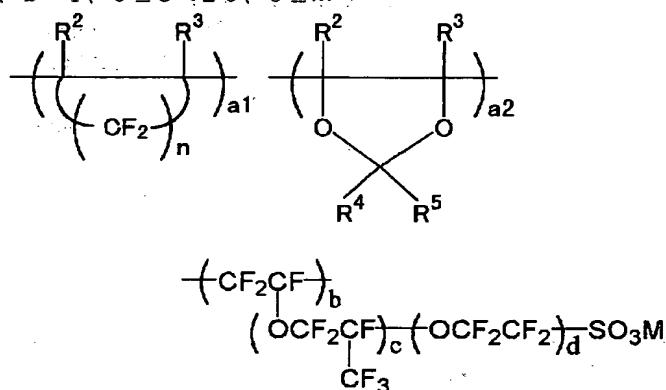
(式中、R<sup>1</sup>はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~2のフッ素化された直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれフッ素原子又は炭素数1~10のフッ素化された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示す。0 < a < 100、b = 1、0 ≤ c ≤ 20、0 ≤

(1)

※ d < 20であり、Mは水素原子又はアミンを示す。)

【請求項3】下記一般式(2)で示される請求項2記載の高分子化合物。

【化2】



(2)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれフッ素原子又は炭素数1~10のフッ素化された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示し、nは1~5の整数、a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>は0 ≤ a<sub>1</sub> < 100、0 ≤ a<sub>2</sub> < 100、0 < a<sub>1</sub> + a<sub>2</sub> < 100を満足する数である。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、b、c、d、Mは上記と同じ。)

【請求項4】請求項1、2又は3で表される高分子化合物を含んでなる反射防止膜材料。

【請求項5】請求項1、2又は3で表される高分子化合物と水を含んでなる水溶性反射防止膜材料。

【請求項6】フォトレジスト層の上層として請求項4又は5記載の光反射防止膜材料からなる光反射防止層を形成し、上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止層を除去することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にフォトレジストを用いたフォトリソグラフィーにおいて、凹凸のある

基盤上にも高精度度の微細加工を可能にする光反射防止膜材料として有用な高分子化合物、及びこの高分子化合物を含む光反射防止膜材料、これを用いてレジストバーナーを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、バターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

【0003】レジストバーナー形成の際に使用する露光光として、水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられており、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、64Mピット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短

波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用されるようになった。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィーが検討されてきている。

【0004】KrFリソグラフィーの初期の段階において、色消しレンズ、或いは反射光学系などと、プロードバンド光との組み合わせのステッパーが開発された。しかしながら、色消しレンズ或いは非球面の反射光学系の精度が十分でなかったことから、単色光と屈折光学系レンズの組み合わせが主流になった。ここで、半一波長露光において、入射する光と、基盤からの反射光とが干渉し、定在波を発生することは古くからよく知られた現象である。定在波は、バターンの線幅などの寸法変動や、形状の崩れなどを引き起した。

【0005】一方、コヒーレントな単色光の使用は、短波長化と共に定在波やハレーションを更に増幅させた。

【0006】従来、定在波を抑える方法として、レジスト材料に吸光剤を入れる方法、レジスト層上面(ARCOR法、特開昭62-62520号、特開昭62-62521号、特開昭60-38821号公報)や基盤面に反射防止膜を敷く方法(BARC法、特開昭62-159143号公報)が提案された。ARCOR法はレジスト層上部に透明な反射防止膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、その簡便な方法で微細かつ高精度及び合わせ精度の高いバターンを形成する方法である。反射防止膜として低屈折率材料のバーフルオロアルキル化合物(バーフルオロアルキルポリエーテル、バーフルオロアルキルアミン)を用いると、レジスト-反射防止膜界面の反射光が大幅に低減し、寸法精度が向上する。

【0007】しかし、上記バーフルオロアルキル化合物は、有機物との相溶性が低いことから、塗布膜厚を制御するための希釈液にはフロンなどが用いられているが、周知の通りフロンは現在環境保全の観点からその使用が問題となっている。また、上記化合物は均一な成膜性に問題があり、反射防止膜としては十分であるとはいえない。また、フォトレジスト層の現像前に、反射防止膜をフロンで剥離しなければならなかった。そのため、従来装置に反射防止膜剥離用のシステムの増設をしなければならず、フロン系溶剤のコストがかなりかさむなどと実用面でのデメリットが大きかった。

【0008】従来装置に増設なしで反射防止膜の剥離を行おうとすると、現像ユニットを使って剥離を行うのが最も望ましい。フォトレジストの現像ユニットで用いられる溶液は、現像液であるアルカリ水溶液と、リソス液である純水であるので、これらの溶液で容易に剥離できる反射防止膜材料が望ましいといえる。そのため、数多

くの水溶性の反射防止膜材料及びこれらを用いるパターン形成方法が提案された。例えば特開平6-273926、6-289620、7-160002、7-181684、7-234514、7-295210、7-333855、8-44066、8-95253、8-179509、8-292562、8-320569、9-50129、9-90615、9-236915、9-258452、9-258453、9-291228、9-325500、10-3001、10-17623、10-69091、11-124531号公報、特許第2643056、2878150、2803549号公報が例示される。

【0009】ここで、定在波を0にするための上層反射防止膜の屈折率は、レジスト層の屈折率の平方根が理想的である。KrFで用いられているポリヒドロキシスチレン系のレジスト層の屈折率は1.8であるため、理想値が1.34である。ArFで用いられている脂環族系レジスト層は、芳香環がなくなるため、一般的に芳香族系ポリマーに比べて屈折率が低下する。例えば、ポリアクリレートでは1.6となり、理想値が1.27にまで低下する。このような低い屈折率を持つ材料は、テフロン系の材料に限定されるが、上層反射防止膜はアルカリ現像時に剥離が可能な方がプロセス的に有利であるため、前述の通り、水溶性材料であることが必要となる。しかし、非常に疎水性の高いバーフルオロ系材料を水溶性にするために、親水性置換基を導入すると、屈折率が増加し、従来のものでは、KrFでは1.42前後、ArFにおいては1.5前後の値が限界であった。従って、KrFリソグラフィーで、0.20μm以下のバターニングでは、吸光剤と上層反射防止膜の組み合わせだけでは定在波の影響を抑えて寸法を制御することができなくなっている。ArFリソグラフィーにおいては、前記理由により、現状では、上層反射防止膜の効果は殆ど期待できず、KrFにおいても今後更なる線幅の縮小により線幅の管理が厳しくなってくると、更なる屈折率の低下が必要になってくると考えられる。

【0010】レジスト上層の反射防止膜に対して、下層に設ける反射防止膜は、高い反射防止効果を得ることができる。下地の反射防止膜は、その下がp-SiやAlなどの高反射基盤の場合では、最適な屈折率(n値)、吸光係数(k値)の材料を適切な膜厚に設定することによって、基盤からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな効果を発揮することができる。例えば、レジスト層の屈折率が1.8として、露光波長248nm、n1.5、k0.55、膜厚55nmに設定すると、反射率を0.5%以下にできる。しかしながら、下地に段差がある場合は、段差上で反射防止膜の膜厚が大きく変動する。下地の反射防止効果は、光の吸収だけでなく、干渉効果も利用しているため、干渉効果が強い50~60nmの第一底辺はそれだけ反射防止効果も高いが、膜厚

の変動によって大きく反射率が変動する。反射防止膜材料に用いるベースポリマーの分子量を上げて段差上での膜厚変動を抑えたコンフォーマル性を高めた材料も提案されている（特開平10-69072号公報）が、ベースポリマーの分子量が高くなると、スピンドルコート後のビンホールが発生し易くなる問題や、濾過できなくなるといった問題が生じ、また、コンフォーマル性が発揮できるのは比較的高さの低い段差に限定されるといったこともあります、万能ではない。

【0011】そこで、反射防止膜の膜厚を上げて、膜厚変動による反射率の変動が比較的小さい膜厚（80nm以上）を採用する方法が一般的に採られる。また、反射防止膜の下地がシリコン酸化膜や窒化膜などの透明膜で、更にその透明膜の下に段差がある場合、透明膜の表面がCMPなどで平坦化されていたとしても、反射が高くなる部分が出現する。この場合も、反射率を安定化するため、前述と同様反射防止膜の膜厚を80nm以上の厚膜にする必要がある。しかしながら、下地の反射防止膜を80nm以上に設定すると、反射率が上昇し、最大4%の反射が起きる。0.20μm以下の超微細加工の寸法制御においては反射率を少なくとも2%以下にしなければならず、下地の反射防止膜だけでは限界が生じている。しかしながら、上層の反射防止膜との併用で更に低減できると考えられ、上層反射防止膜の屈折率の更なる低下が要求されているのである。

【0012】更に、上層反射防止膜は、本来の反射防止膜としての機能だけでなく、露光後の環境遮断膜としての機能、或いは現像液との親和性を上げることによって現像欠陥を防止するといった機能も有しており、今後ますます重要な材料になってくると思われる。

【0013】ArF用の反射防止膜としては、前述の屈折率の問題だけでなく、透過率の問題がある。本発明者らが種々検討した結果、KrF用に開発された反射防止膜の殆どがArF光に対して強い吸収があることがわかった。

【0014】上層反射防止膜に強い吸収があれば、下層レジストに光が到達しないため、感度が低下するという問題が生じる。フェニル基などの芳香族や、ビニル基などの不飽和炭化水素基がArF光に対して強い吸収を持つことは知られているが、カルボン酸アミドなども強い吸収を持つ。このため、親水性置換基としてカルボン酸のアミン塩や、カルボン酸アミドを含むフッ素系界面活性\* 5

\*性剤或いはフッ素系ポリマーを添加し屈折率を下げているもの、或いはポリビニルビロドンをバインダーポリマーとして使っているものはArFには使えないことを知見した。

【0015】また、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドや、アルコール、アミンなどを親水性基として使うことも考えられるが、アミンはレジストから発生した酸と中和して、T-トッププロファイルになり、他のものはレジストと混合してミキシングを起してしまった。

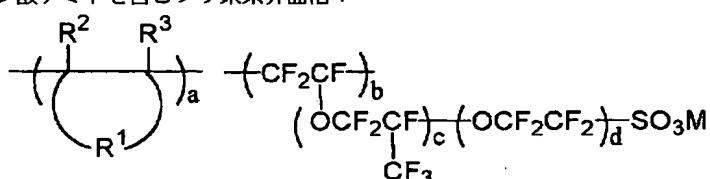
【0016】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、光反射防止膜材料として微細寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便でかつ環境問題もなく、生産性が高く、再現性よくレジストパターンを形成することができる高分子化合物、この高分子化合物を含む光反射防止膜材料及びこれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、スルホン酸、スルホン酸のアミン塩、スルホン酸アミドは193nmに吸収がなく、ArFにおいても有望な上層反射防止膜に用いるポリマーの水溶性置換基として有望であることがわかった。そこで、本発明者らはスルホン酸がペンドントされたフッ素ポリマー、例えばナフィオンを反射防止膜材料として使うことを提案したが、更に屈折率を低くするため、フッ素置換された環状炭化水素を繰り返し単位に新たに導入することを検討し、本発明に到達したものである。

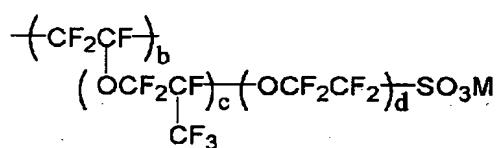
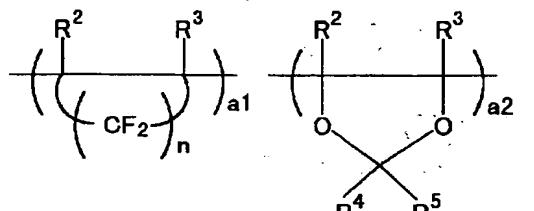
【0018】即ち、本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる反射防止膜材料のベース樹脂として好適な高分子化合物、及びこれを含む水溶性反射防止膜材料、及び遠紫外線、KrFエキシマレーザー光（248nm）、ArFエキシマレーザー光（193nm）などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適なパターン形成方法に関するもので、【I】環状のパーフルオロモノマーと側鎖にスルホニル基を持つパーフルオロカーボンモノマーとを重合してなる高分子化合物、【II】下記一般式（1）で示されることを特徴とする高分子化合物、

【化3】



(式中、R<sup>1</sup>はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~2のフッ素化された直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれフッ素原子又は炭素数1~10のフッ素化された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示す。0 < a < 100、b = 1、0 ≤ c < 20、0 ≤ \*

\* d < 20 であり、Mは水素原子又はアミンを示す。)  
【III】下記一般式(2)で示される上記【II】に記載の高分子化合物、  
【化4】



(2)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれフッ素原子又は炭素数1~10のフッ素化された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示し、nは1~5の整数、a1、a2は0 ≤ a1 < 100、0 ≤ a2 < 100、0 < a1 + a2 < 100を満足する数である。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、b、c、d、Mは上記と同じ。)

【IV】上記【I】~【III】の高分子化合物を含んでなる反射防止膜材料、【V】上記【I】~【III】の高分子化合物と水を含んでなる水溶性反射防止膜材料、【VI】フォトレジスト層の上層として上記【I】30【V】又は【V】の光反射防止膜材料からなる光反射防止層を形成し、上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止層を除去することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

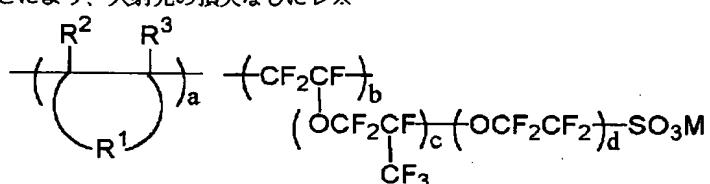
【0019】本発明の高分子化合物は、これを光反射防止膜として使用することにより、入射光の損失なしにレ※

※ジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多重反射干渉によるパターン寸法精度の低下を防止し得、しかも、水、或いはアルカリ現像液で剥離も簡便に行うことができる。また、基本的に他の水溶性のバインダーポリマーを必要としないため、フッ素含有量が高く、屈折率が低く、ArFにおいても透明性が高いものである。

【0020】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、環状のバーフルオロモノマーと側鎖にスルホニル基を持つバーフルオロカーボンモノマーとを重合してなるもので、かかる高分子化合物としては、下記一般式(1)、特に下記一般式(2)で示されるものが好適である。

【0021】

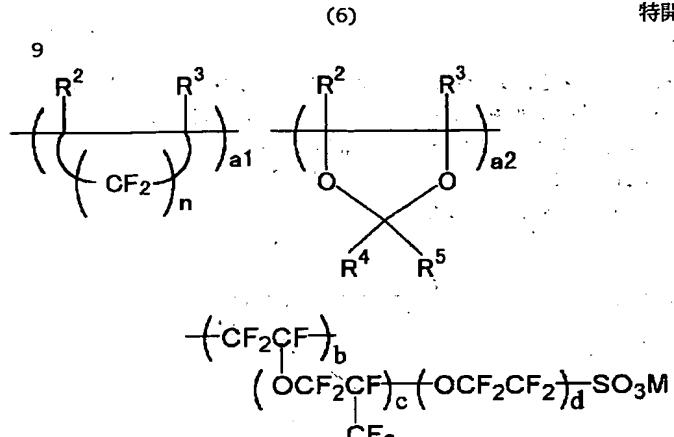
【化5】



(1)

【0022】

【化6】



(2)

〔0023〕ここで、R<sup>1</sup>は酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を主鎖又は側鎖に有してもよい炭素数1～21のフッ素化された直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であり、この場合、R<sup>1</sup>はR<sup>1</sup>が結合する2個の炭素原子と共に合計炭素数3～12、好ましくは3～8の環状構造を形成するように選定することが好ましい。なお、フッ素化は、アルキレン基の水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよく、水素原子の全部がフッ素原子で置換されていてもよいが、好ましくはアルキレン基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されていることがよい。

〔0024〕また、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立にフッ素原子又は炭素数1～10、特に1～3のフッ素化された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である。なお、このフッ素化も一部又は全部であり、好ましくは全部である。

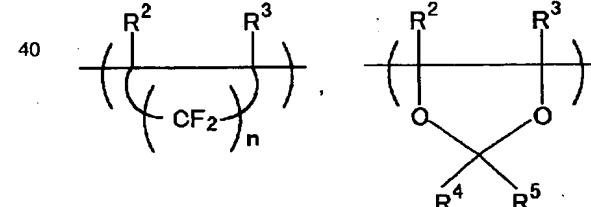
【0025】 $a \sim d$  は、 $b = 1$  とした場合、 $0 < a < 100$ 、好ましくは  $1 \leq a \leq 10$ 、 $0 \leq c < 20$ 、好ましくは  $0 \leq c < 10$ 、 $0 \leq d < 20$ 、好ましくは  $0 \leq d < 10$  の数であり、また、 $a_1, a_2$  は  $0 \leq a_1 < 100$ 、好ましくは  $0 \leq a_1 \leq 10$ 、 $0 \leq a_2 < 100$ 、好ましくは  $0 \leq a_2 \leq 10$  であり、 $0 < a_1 + a_2 < 100$ 、好ましくは  $1 \leq a_1 + a_2 \leq 10$  である。なお、 $n$  は 1~5 の整数、好ましくは 2~7 の整数である。

【0026】Mは水素原子又はアミンであり、Mのアミン成分としては、水溶性有機アミノ化合物が望ましく、例えば、アンモニア、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テラブロビルアンモニウム、水酸化テラブチルアンモニウム、コリン、2,2',2''-ニトロトリエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、1,4-ジアザビシクロ

[2. 2. 0] オクタン (DABCO)、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノネン-5 (DBN)、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセンター-7 (DBU)、1-デオキシ-1-(2-ヒドロキシエチルアミノ) - D-グルシトール、1-デオキシ-1-(メチルアミノ) - D-ガラクチトールなどが例示される。更に屈折率を低くするためにバーフルオロ有機アミン化合物を用いることもでき、炭素数 1~20 の、1 級、2 級、3 級のアルキルアミン化合物、或いはアルカノールアミン化合物が挙げられる。具体的には、バーフルオロトリエチルアミン、バーフルオロトリエタノールアミン、バーフルオロトリプロビルアミン、バーフルオロトリブチルアミン、バーフルオロベンチルアミン、トリフルオロエチルアミン、トリフルオロプロビルアミン、4, 4-トリフルオロ-DL-バリン、5, 5, 5-トリフルオロ-DL-レウシンなどが挙げられる。この水溶性有機アミノ化合物は、一般式 (1) 又は (2) で示される化合物のスルホン酸基 1 モルに対して 0: 0 1~10 モル、特に 0, 1~5 モル添加することが望ましい。

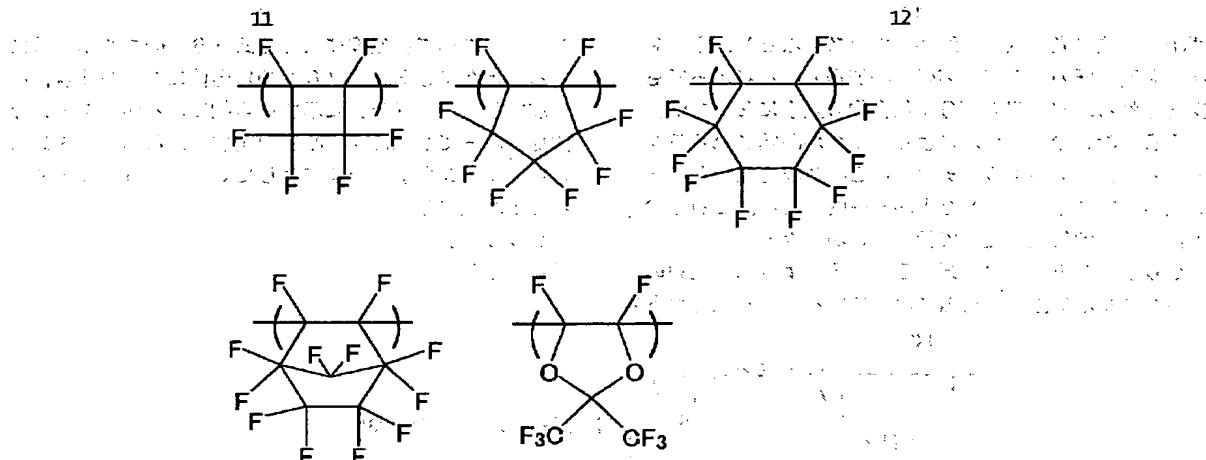
【0027】ここで、上記式(2)において、その繰り返し単位

〔化7〕



としては、下記の単位を例示することができる。

[化8]

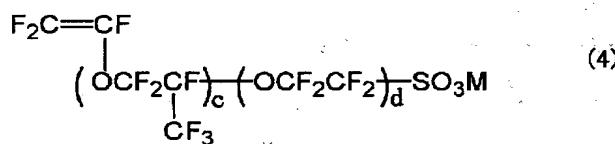


【0028】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、1,000~1,000,000、特に2,000~100,000であることが好ましい。

【0029】本発明の高分子化合物は、下記式(3)の\*

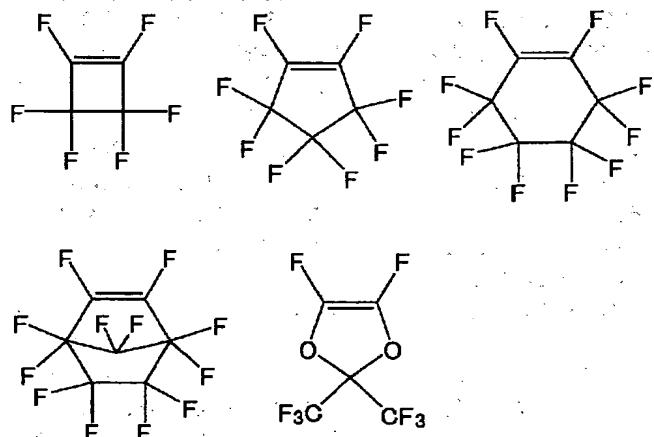
\*モノマーと下記式(4)のモノマーとを常法に従って共重合することによって得られる。

【0030】



(上記式(3)、(4)中、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>、c、dは上記と30%を組み合わせて配合し得る。同じ。)

【0031】上記式(3)のモノマーの例としては下記のものが挙げられ、これらは1種を単独で又は2種以上\*

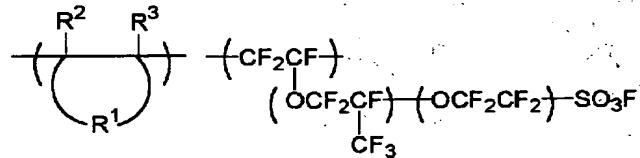


【0033】式(2)に示す高分子化合物を製造する場合、一般的には上記モノマー類と溶媒を混合し、触媒を

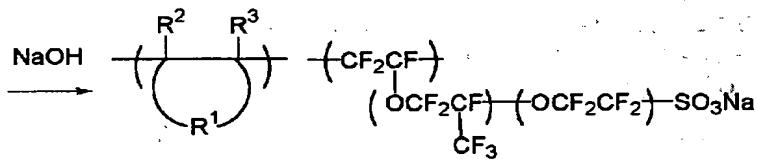
添加して、場合によっては加熱或いは冷却しながら重合、50反応を行う。重合反応は開始剤(或いは触媒)の種類、

開始の方法（光、熱、放射線、プラズマなど）、重合条件（温度、圧力、濃度、溶媒、添加物）などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合（アニオン重合）などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

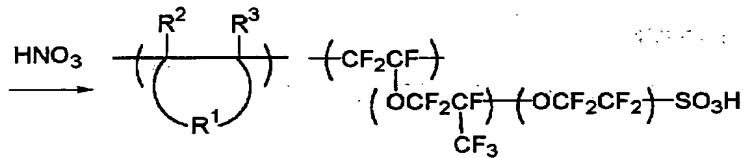
【0034】重合後は、式（5）に示すように、側鎖の末端がスルホン酸フッ化塩になっているが、水酸化ナト\*



(5)



(6)



(7)

【0036】本発明の反射防止膜材料は、ポリマー成分として上記高分子化合物を含むものである。この場合、本発明の高分子化合物のみを使用することもできるが、成膜性を向上させるために各種の水溶性ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルビロリドン、ポリエチレンオキシド、アミロース、デキストラン、セルロース、ブルランなどを上記高分子化合物100重量部に対して0～300重量部添加することは任意である。

【0037】本発明の反射防止膜材料には、塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、その添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができます。

【0038】ここで、界面活性剤としては、バーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、バーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン

\*リウム、次いで酸処理によって式（6）のスルホン酸にすることができる。式（6）の重合体にアミン化合物を添加すると、式（7）に示す重合物になるが、アミンの添加によって水和性が大幅に向上する。なお、アミンは末端スルホン酸基1モルに対して0.1～5モル添加することが望ましい。

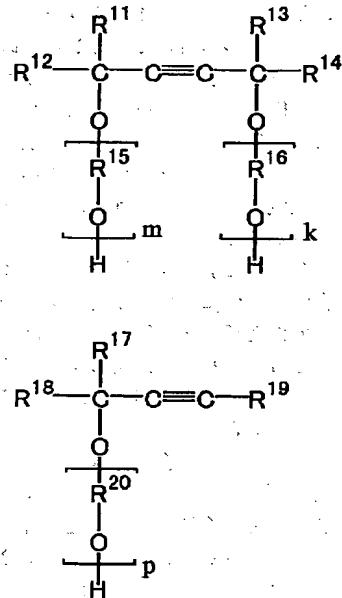
【0035】

【化11】

「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0039】また、水溶性反射防止膜材料は、泡を発生しやすく、マイクロバブルと呼ばれるミクロン単位の微細な泡がバターン欠陥を発生させるといわれている。マイクロバブルを低減させるためには、消泡剤を添加する方法が一般的である。水溶液用の消泡剤としては、大豆油、コーン油、オリーブ油、アマニ油、ヒマシ油、ラード油などの天然油脂類、アミルアルコール、オクチルアルコールなどの長鎖アルコール類、シリコーン樹脂類な

どが一般的に知られているが、これらのものは、水和性が低い、或いは全く水和しない材料である。前記材料は、消泡性に優れるが、水溶性材料に添加して、スピニングで成膜するときに、塗りムラが生じ、均一に成膜できない。スピニングにより均一に成膜するためには、水和性が高い消泡剤が必要である。本発明において、水和性の高い消泡剤として、メタノール、\*



(8)

(9)

\* エタノール、イソブリュアルコール、n-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、又は下記一般式(8)、(9)で示されるアセチレン系消泡剤を効果量用いることができる。

【0040】

【化12】

【0041】ここで、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>はそれぞれ同一又は異種の水素原子或いは炭素数1～20のアルキル基、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>20</sup>は炭素数1～10のアルキレン基、m、k、pは0～20の整数である。

【0042】本発明の光反射防止膜材料を用いてレジストパターンを形成するためには、公知の方法を採用し得、例えば図1に示すリソグラフィー工程により行うことができる。まず、基盤1上層上にスピニング等の方法でフォトレジスト層2を形成し(A)、場合によってはブリベーカーを行い、このフォトレジスト層2の上に本発明の光反射防止膜材料をスピニング等の方法で塗布して、場合によっては更にブリベーカーを行い、光反射防止層3を形成する(B)。光反射防止層3に波長180～500nmの紫外線4を縮小投影露光法によりパターン形状に露光し、即ち図1(C)においてA部分を露光し、次いで光反射防止層3を除去し、現像液を用いて現像する方法によりレジストパターン5を形成することができる(D)。露光後、場合によってはポストエクスプロセス(PEB)を行ってもよいが、レジスト層が化学增幅型レジスト層である場合は、PEB工程が必須となる。この場合、光反射防止層を除去後、PEBを行ってもよく、PEB後、光反射防止層を除去しても

30

40

50

よい。

【0043】なお、光反射防止膜材料の希釈液としては、純水を使うことができる。更に、光反射防止層の除去は、通常のフォトレジスト現像ユニットの利用が可能であり、純水でリーンスすることができるし、PEB後の剥離であれば現像と同時に剥離することができる。

【0044】ここで、本発明の光反射防止膜の光低減効果について図2、3を参照して説明すると、図2に示すように、基盤1にレジスト層2を形成しただけでは、入射光I<sub>1</sub>が空気-レジスト界面でかなりの反射I<sub>r1</sub>が起り、入射光量が損失すると共に、レジスト層2内に入った光がレジスト層-基盤界面で反射I<sub>r2</sub>し、この反射光I<sub>r2</sub>がレジスト層-空気界面で再度反射I<sub>r3</sub>する事が繰り返されるため、レジスト層で光多重反射干渉が生じる。

【0045】これに対して、図3に示すように、レジスト層2上に本発明の光反射防止膜3を形成することにより、入射光I<sub>1</sub>の空気-光反射防止膜界面での反射I<sub>r4</sub>、光反射防止膜-レジスト層界面での反射I<sub>r5</sub>を低減し得るので入射光量の損失が減少し、またI<sub>r1</sub>とI<sub>r2</sub>は光の位相が逆になるように光反射防止膜層3の膜厚が設定されているので、互いに弱め合い、レジスト層2内での光多重干渉が抑制される。

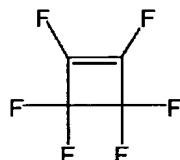
【0046】反射防止の原理から、レジストの露光光に対する屈折率を  $n$ 、露光光の波長を  $\lambda$  とすると、光反射防止膜の屈折率  $n'$  を「 $n$ 、その膜厚を  $\lambda/4n$ 」の奇数倍に近づけるほど、反射率が低減し、定在波の影響を低減できる。

## 【0047】

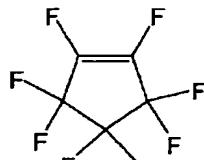
【実施例】以下、合成例、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の例に制限されるものではない。なお、下記例で使用したモノマー1～5は下記の通りである。

## 【0048】

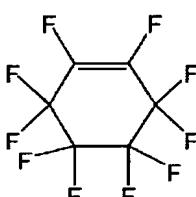
## 【化13】



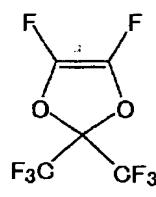
モノマー 1



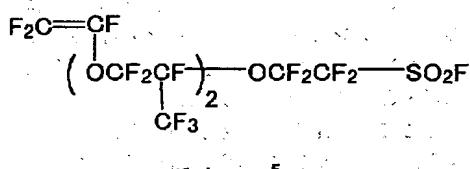
モノマー 2



モノマー 3



モノマー 4



モノマー 5

## 【0049】【合成例1】ポリマー1の合成

500 mLのフラスコ中、モノマー1 10 g、モノマー5 25 gをジオキサン120 mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN 0.74 gを仕込み、100°Cで24時間重合反応を行った。

【0050】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をトルエンに注ぎ、得られた重合体を沈殿させた。1/10 Nの水酸化ナトリウム水溶液に重合体を溶解させ、脱水後メタノールに溶解させ、1/10 Nの硝酸水溶液で処理して、水洗の後乾燥して白色重合体を得た。このようにして得られた20 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が23,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度( $=M_w/M_n$ )が2.30の重合体であることが確認できた。

## 【0051】【合成例2】ポリマー2の合成

合成例1のモノマー1をモノマー2に変えて、同様の方法で白色重合体を得た。光散乱法により重量平均分子量が25,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度( $=M_w/M_n$ )が2.30の重合体であることが確認できた。

## 【0052】【合成例3】ポリマー3の合成

合成例1のモノマー1をモノマー3に変えて、同様の方法で白色重合体を得た。光散乱法により重量平均分子量が15,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度( $=M_w/M_n$ )が2.70の重合体であることが確認できた。

## 【0053】【合成例4】ポリマー4の合成

合成例1のモノマー1をモノマー4に変えて、同様の方法で白色重合体を得た。光散乱法により重量平均分子量が36,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度( $=M_w/M_n$ )が1.90の重合体であることが確認できた。

## 【0054】【実施例】合成例1～4で得られた重合物、表1に示すアミン化合物を純水に十分に溶解させ、0.1ミクロンサイズのフィルターで濾過して反射防止膜溶液を作成した。

【0055】次に、8インチウェハー上に反射防止膜溶液をディスペンスし、はじめに300 rpmで3秒間、その後3,000 rpmで20秒間シリコンウェハーあるいは合成石英ウェハーを回転させ、膜厚4.6 nmの反射防止膜を形成し、分光エリブソメトリで膜厚と屈折率、分光光度計で透過率を測定した。結果を表1に示す。KrFだけでなく、ArFにおいても高い透過率と、低い屈折率が確認できた。

## 【0056】

## 【表1】

ポリマー [重量部]	塗基化合物 [重量部]	水 [重量部]	屈折率		透過率	
			248 nm	193 nm	248 nm	193 nm
合成例1 [1]	ジエタノールアミン [0.1]	[40]	1.40	1.57	98%	92%
合成例2 [1]	ジエタノールアミン [0.1]	[40]	1.39	1.56	98%	93%
合成例3 [1]	ジエタノールアミン [0.1]	[40]	1.38	1.55	98%	94%
合成例4 [1]	ジエタノールアミン [0.1]	[40]	1.37	1.49	98%	96%
合成例1 [1]	パーフルオロトリ エタノールアミン [0.1]	[40]	1.37	1.48	98%	95%

【0057】次いで、Krfリソグラフィー用フォトレジストSEPR401（信越化学工業製、膜透過率30%/μm）を、8インチのSi基盤上に回転数を変えながらスピンドルコートし、100°C、時間90秒の条件でブリベーカーした。その上に反射防止膜材料をディスペンスし、はじめに300rpmで3秒間、その後3,000rpmで20秒間ウェーハーを回転させ、反射防止膜を形成した。

【0058】Krfエキエシマレーザーステッパー（ニコン社製S202A、NA0.6）でラインとスペース幅がそれぞれ0.20μmになるパターンを露光し、その後温度110°C、時間90秒でポストエクスピジョンアーベークし、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38重量%の現像液で温度23°C、時間60秒で静止パドル現像を行い、純水リシスを行った。

【0059】結果を図4に示す。図4の結果より、本発明の反射防止膜を使うことにより、定在波による線幅の振幅を抑えることが可能であることが確認できた。

【0060】

\* 【発明の効果】本発明の光反射防止膜材料は、微細寸法精度及び合わせ精度が高く、再現性よくレジストパターンを形成し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】光反射防止膜を利用したリソグラフィー工程の一説明図である。

【図2】光反射防止膜を用いない場合の入射光の反射状態の説明図である。

【図3】光反射防止膜を用いた場合の入射光の反射状態の説明図である。

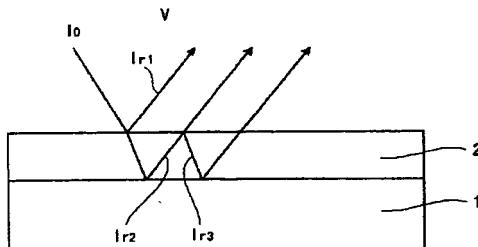
【図4】光反射防止膜を用いた場合と用いない場合におけるレジスト層膜厚とレジスト線幅との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

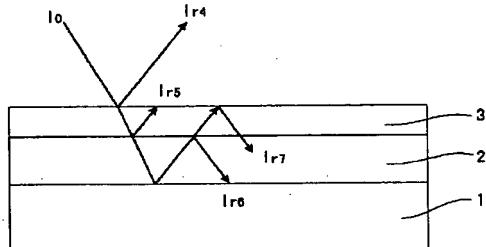
- 1 基盤
- 2 フォトレジスト層
- 3 光反射防止層
- 4 紫外線
- 5 レジストパターン

20  
\* 30

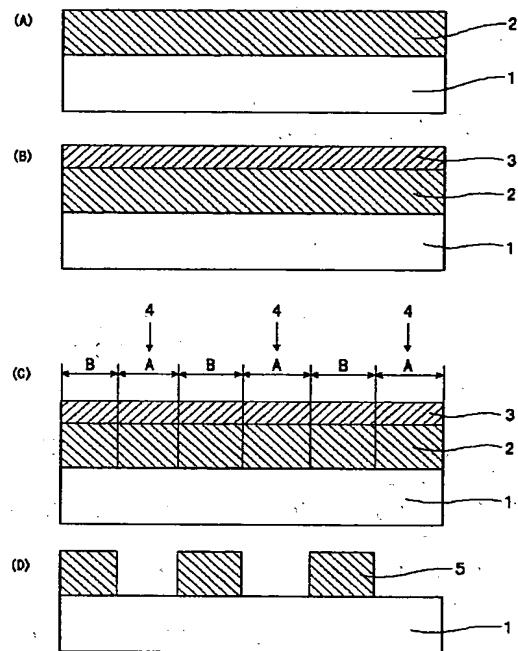
【図2】



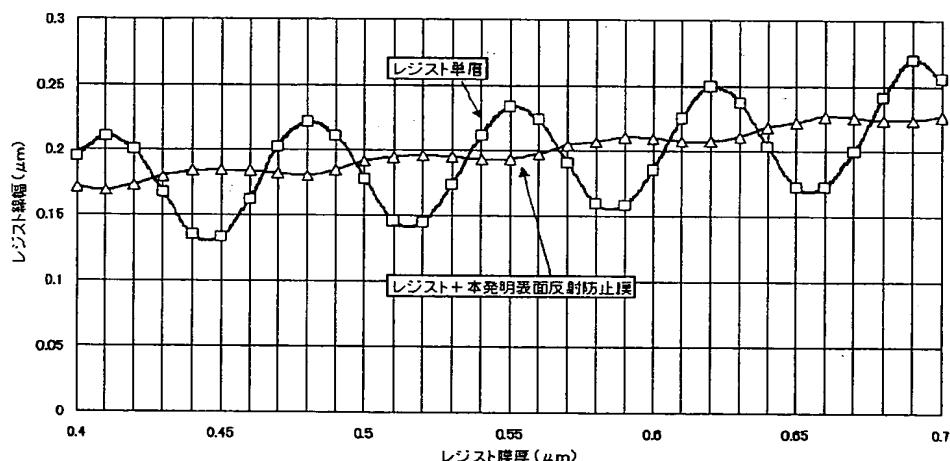
【図3】



【図1】



【図4】



フロントページの続き

(S1)Int.C1.  
//C 0 8 F 232/04  
216:14)  
(C 0 8 F 232/04

識別記号

F I  
C 0 8 F 216:14)  
(C 0 8 F 232/04  
228:02)

マーク(参考)

228:02)	(C 0 8 F 234/02
(C 0 8 F 234/02	216:14)
216:14)	(C 0 8 F 234/02
(C 0 8 F 234/02	228:02)
228:02)	H 0 1 L 21/30 5 7 4

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA04 AC04 AC08  
CB41 DA02 DA03 FA17  
4J027 AC07 AC09 BA02 BA04 CB08  
CB09 CD10  
4J100 AE35R AP01R AR03P AR09P  
AR32Q BA02R BA56H BA56R  
BB07P BB07Q BB12R BB13R  
CA04 CA05 CA31 HA61 HB39  
HB44 JA38  
5F046 PA07 PA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**